



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

La validation d'une nouvelle méthode d'étalonnage

Présenté par :

◆ Meryem Benzineb

Encadré par :

◆ Mr Ayadi Abdelaziz (HOLCIM)

◆ Pr Ameziane Ahmed (FST)

Soutenu Le 10 Juin 2014 devant le jury composé de:

- Pr Ameziane Hassani Chakib

- Pr Meliani Abdeslam

- Pr Khalil Fouad

Stage effectué à HOLCIM

Année Universitaire 2013 / 2014

Remerciements

Je saisis cette occasion pour exprimer mes profondes reconnaissances et mes vifs remerciements :

Au personnel de laboratoire nous remercions plus particulièrement notre encadrant **Mr AYADI ABDELAZIZ** , qui a tenu le rôle de guide durant cette expression professionnelle, et aussi **Mr SALAMA AHMED** qui n'a épargné aucun effort pour me conseiller, me diriger, me faire profiter de sa large expérience tout au long de la réalisation de ce travail et de leur mieux afin de me fournir les meilleures explications.

Je remercie également mon encadrant **Mr AHMED AMEZIANE** pour l'aide et les conseils concernant les émissions évoqués dans ce rapport qui m'a apporté tout au long de la réalisation de ce rapport.

Que les membres de jury **Mr Khalil Fouad** et **Mr Meliani Abdeslam**, trouvent ici l'expression de ma profonde estime et ma gratitude pour avoir accepté de jurer ce travail.

Enfin, nous remercions l'ensemble des employés pour toutes les informations qu'ils ont pu nous prodiguer au cours de cette période de stage.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce travail à tous ceux qui m'ont Soutenu de loin ou de près particulièrement :

A Mes parents :

Auxquelles je dois tout, et pour les quelles aucune dédicace ne saurait exprimée mes sentiments de reconnaissance de gratitude et de dévouements.

Que Dieu puisse vous donner longue vie et beaucoup de bonheur.

A tous les membres de ma famille :

Qui m'ont encouragé tout à la longe de mes études.

Aucune gentillesse, aucun mot ne pourrait exprimer l'affection que j'ai pour vous.

Je vous souhaite tout le bonheur du monde.

Au personnel De Holcim :

Qui m'ont épaulé durant la période de stage

A Mes formateurs :

Qui couverture inlassablement pour ma formation en témoignage de ma reconnaissance, pour tout la sollicitude et les encouragements qu'elles n'ont cessés de me prodiguer

A Mes ami(e) s et mes collègues :

Qui m'ont encouragé beaucoup, je leur souhaite le bonheur et la réussite dans leur vie.

Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans mon rapport, mais parce que les gents à qui je m'adresse les méritent vraiment.

Je ne saurais trouver les mots pour exprimer ma cordiale gratitude au personnel de Holcim qui m'ont permis de passer mon période de stage dans les meilleures conditions.

Table de matières

Introduction

1

Chapitre I : description générale de HOLCIM Maroc

2

I.1 Présentation générale de l'entreprise	2
I.1.1 Historique	2
I.1.2 situation géographique HOLCIM REM	3
I.1.3 Situation de la cimenterie HOLCIM dans le marché national	3
I.1.4 Les différents services de HOLCIM REM	3
I.1.5 Aspect économique de la société	4
I.1.6 Organigramme de HOLCIM REM	4

Chapitre II : généralité sur le ciment, production et contrôle de son qualité 5

II.1 Généralité sur le ciment	5
II.1.1 Qu'est ce que le ciment ?	5
II.1.2 Matières premières	5
II.1.3 Produits du ciment	5
II.1.4 Différentes voies de fabrication du ciment	6
II.2 procédé de fabrication du ciment	6
II.1.2 Les étapes principales de fabrication du ciment	6
II.3 Contrôle de qualité du ciment	10
II.3.1 Les essais physiques	10
II.3.2 Les essais chimiques	11

Chapitre III : validation d'une nouvelle méthode d'étalonnage 14

III.1 Analyse quantitative de la fluorine par potentiomètre	14
III.1.1 Principe de la potentiométrie	14
III.1.2 La détermination de la teneur en fluorine	15
III.1.3 Mode opératoire	16

Introduction

Ce projet de fin d'étude m'a permis de transformer ma formation théorique à une application dans la pratique. Dans cet esprit vient mon stage au sein de la

société HOLCIM Maroc, qui a duré un mois et demi, et qui était une meilleure occasion pour mieux se familiariser avec le monde industriel et une bonne opportunité pour appliquer ce qu'on a acquis à la faculté. L'industrie mondiale du ciment se focalise de plus en plus sur le perfectionnement de la productivité par la minimisation des coûts de fabrication du clinker (produit semi-fini) et du ciment tout en maintenant la qualité du produit final.

Ce perfectionnement est concrétisé par l'utilisation d'outils de production plus performants et par un suivi continu et constant de la qualité des produits fabriqués. Une autre démarche consiste à améliorer la composition du mélange de matières premières.

En effet, l'ajout des minéralisateurs (à faible quantité) dans le mélange des matières premières permet de diminuer la température du cuisson et donc de réduire les dépenses énergétiques tout en maintenant la qualité du clinker fabriqué.

Notre travail à HOLCIM consiste à valider une nouvelle méthode d'étalonnage utilisant le NaF car la société Holcim utilise un mélange cru de référence, dernièrement vu le coût cher de ce matériel de référence, HOLCIM a voulu changer ce produit par un autre échantillon de référence NaF moins cher. Alors cette étude de validation a été effectuée en faisant appel aux critères de validation des méthodes d'analyse (la justesse, l'erreur systématique, la limite de détection, la limite de quantification la capacité et le coût).

Dans ce manuscrit nous avons présenté dans un premier chapitre une description générale de la société. Dans le second chapitre on trouve le procédé de fabrication du ciment et le contrôle de sa qualité. Le troisième chapitre présente la partie expérimentale qui nous a permis de valider cette nouvelle méthode tout en se basant sur les critères de validation des méthodes d'analyse.

Chapitre I : description générale de HOLCIM Maroc

I.1 Présentation générale de l'entreprise

I.1.1 Historique

Le nom HOLCIM est simple et facile à retenir : Hol rappelle les origines du Groupe (le village Holderbank), et cim symbolise l'activité du ciment. Ce changement intervient alors que le groupe HOLCIM, l'actionnaire majoritaire a décidé d'unifier, dans le cadre d'une nouvelle stratégie de communication le nom de toutes ses filiales à travers le monde.

En 1972, les gouvernements marocain et algérien avaient décidé de créer une entreprise comme pour la construction d'une cimenterie à Oujda dénommée **la cimenterie maghrébine** (C.I.M.A). Son capital social 75.000.000 DH était reparti à égalité entre deux organismes représentant respectivement le Maroc (office pour le développement industriel O.D.I) et l'Algérie (société nationale des matériaux de construction S.N.M.C).

En 1976, l'O.D.I a créé une société anonyme, la cimenterie de l'orientale (C.I.O.R) avec pour objet la poursuite et la réalisation de la cimenterie dans la région d'Oujda.

C.I.O.R a donc démarré avec une capacité de production de 1.200.000 t/an. Son premier four a été allumé en janvier 1979 et le second en juillet de la même année.

En 1980 et 1982, CIOR a créé respectivement à Fès et à Casablanca deux centres d'ensachage de capacité respective de 500.000 et 350.000 t/an. Parallèlement, elle s'est équipée d'un chemin ferroviaire pour acheminer une partie de sa production d'Oujda vers Fès et Casablanca. Elle acquiert ainsi 85 wagons citernes spécialisés pour le transport de ciment en vrac.

En 1989, CIOR installe à Fès un centre de broyage d'une capacité annuelle de 350.000 t, et en 1990 elle lance dans la périphérie de la même ville, la réalisation d'une ligne complète de production de clinker à RAS EL MA.

En 1993, CIOR s'est privatisée pour faire partie du groupe international HOLDERBANK.

Au 15 avril 2002, CIOR change de nom pour devenir HOLCIM (Maroc).

I.1.2 La situation géographique HOLCIM REM

La cimenterie de Ras El MA est située à 20 Km de l'ouest de la ville de FES à proximité de l'autoroute FES-CASABLANCA.

Le site n'était pas choisi par hasard mais en tenant compte de plusieurs raisons :

- La disponibilité des matières premières en quantité et qualité.
- La possibilité d'alimentation en eau et en énergie électrique.
- La qualité des terrains de point de vue fondation et écoulement de la production et l'approvisionnement de la cimenterie.

I.1.3 Situation de HOLCIM dans le marché Marocain

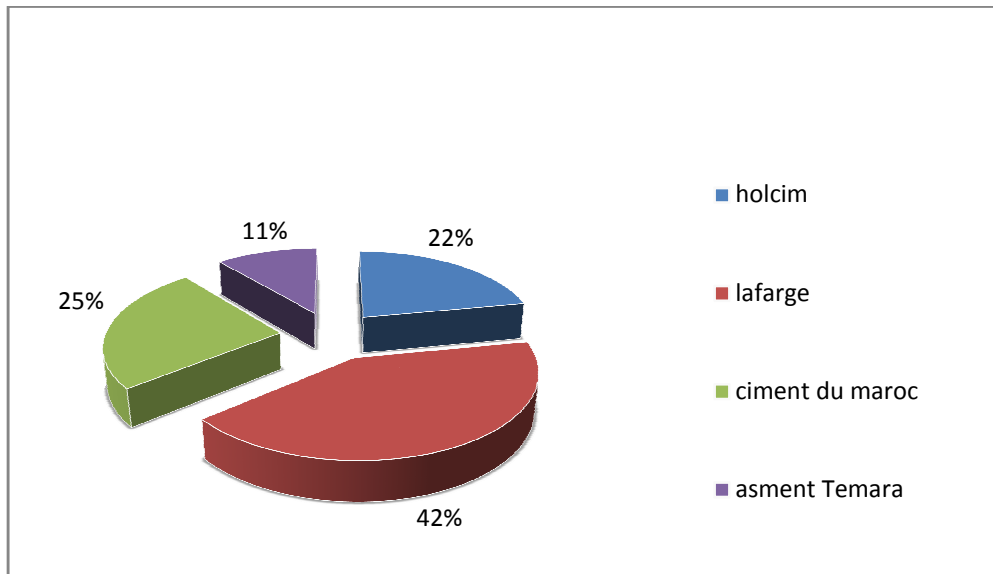


Figure I.1: la situation de HOLCIM dans le marché marocain

I.1.4 Les différents services de HOLCIM REM

- Service des ressources humaines
- Service gestion des stokes
- Service comptabilité
- Service contrôle et qualité
- Service production
- Maintenance

II.1.5 Aspect économique de la société

Raison social: HOLCIM (Maroc)

Activité: Producteur de ciment, bétons et granulats

Forme juridique: Société anonyme

Date de création: 1976

Capital social: 421 000 000 DHS

Chiffre d'affaires: 1 453 935 419 DHS

Capacité de production: 4,5 Mt/an

Cadres : 74

Total : 504

Implantation: Oujda, Nador, Fès, Settat, Casa

Part du marché: 22%

I.1.6 Organigramme de HOLCIM REM

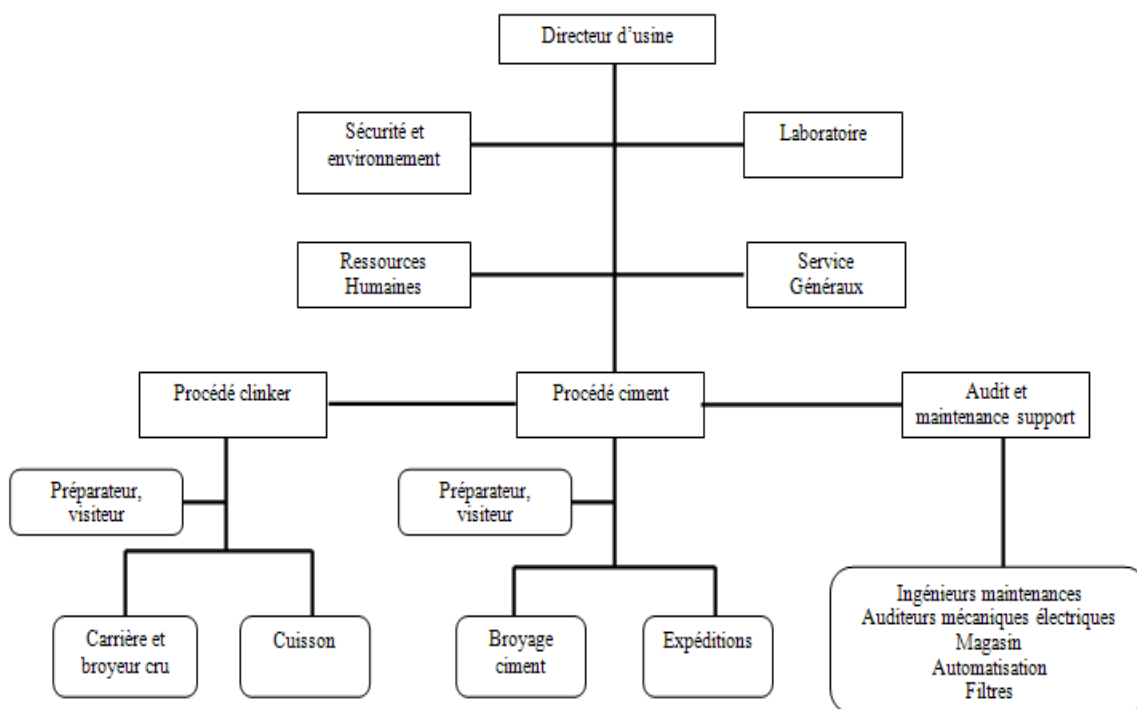


Figure I.2: l'organigramme de l'organisation Holcim REM

Chapitre II : généralité sur le ciment, production et contrôle de son qualité

II.1.1 Qu'est ce que le ciment ?

A nos jours, le ciment étant un liant hydraulique utilisé dans différents domaines, principalement comme matériel de construction. Il est fabriqué à partir de la cuisson, le mélange et le broyage de différentes matières premières.

Tout d'abord, on mélange du calcaire, de l'argile et des additifs tels que le minerai de fer, le schiste et la fluorine, ce mélange est broyé et porté à haute température (~1450°C) dans un four cylindrique. Les transformations physico-chimiques provoquent la création d'un produit appelé clinker. Par la suite l'ajout de différents éléments aditifs tels que le gypse et le calcaire nous donne le ciment.

II.1.2 Matières premières

Les matières premières qui rentrent dans la fabrication du Ciment sont essentiellement le calcaire, l'argile :

Calcaire: Le gisement du calcaire se trouve près de l'usine. Les réserves sont estimées à 600 millions de tonnes, il est aussi utilisé comme matière d'ajout.

Argile: Le gisement est situé à 7 km de l'usine avec une réserve de l'ordre de 200 millions de tonnes.

Matière d'ajout: Gypse ; dont le gisement est situé à 60 km de l'usine.

II.1.3 Produits du ciment

HOLCIM commercialise un produit qu'est le clinker et une gamme de ciment adaptée :

CPJ 35 pour les utilisations courantes, béton non armé. Il est constitué à 67% de clinker, 28% de calcaire et 5% de gypse.

CPJ 45 pour les structures porteuses, béton armé fortement sollicité Sa composition est de 80 % en clinker, 15% en calcaire et 5% en gypse.

CPA 55 pour les ouvrages nécessitant des prises rapides et des résistances importantes. Ce ciment est fabriqué selon la demande de la clientèle et sa composition varie.

II.1.4 Les différentes voies de production du ciment

Il existe 4 principaux procédés de fabrication du ciment qui diffèrent entre eux par la nature du traitement thermique utilisé.

La voie humide: La matière première, après son concassage est délavée dans l'eau, puis broyée en humide. La pâte obtenue est homogénéisée, puis alimente le four. Cette méthode est abandonnée pour des raisons d'économie d'énergie.

La voie semi humide: la matière est préparée en voie humide, puis séché avant le four.

La voie semi sèche: la farine crue, sèche, passe d'abord dans un gradateur ou elle est humidifiée.

La voie sèche: c'est la plus économique. La matière première, une fois une fois concassée est broyée à sec, homogénéisée, et avant l'entrée au four, elle se chauffe à travers des cyclones. A l'entrée du four rotatif, la farine est sous une température de 900°C à 1000 °C. autrement dit, cette voie est plus rentable et plus optimale au niveau énergétique.

Le procédé de fabrication du ciment utilisé à l'usine de Ras El Ma est la voie sèche.

II.2 Procédé de fabrication du ciment

La fabrication du ciment est un processus très complexe dans lequel les matières premières subissent des transformations physico-chimiques successives jusqu'à l'obtention du produit fini. Ce procédé comprend deux phases essentielles :

La première phase du procédé comprend la fabrication du clinker suite à la cuisson d'un mélange cru (ou farine). Cette farine est composée en grande proportion de calcaire 80%, d'argile 15% et 5 % de schiste qui peut être remplacé par le sable. Le clinker constitue en quelque sorte le ciment dans son état pur.

La deuxième phase est le broyage du clinker mélangé à des matières de corrections (ajouts) constitués, dans le cas de l'unité de Ras El Ma, de gypse et calcaire. Suivant les qualités du ciment souhaité, le clinker est plus ou moins dilué.

II.2.1 Les étapes principales de fabrication du ciment

La production du ciment à Holcim passe par quatre étapes principales :

II.2.1.1 Préparation des matières premières

Carrière

La carrière en cimenterie constitue la source en matières premières lesquelles subiront des transformations pour fabriquer le produit fini. Les matières premières doivent contenir certains éléments chimiques (carbonate de calcium, oxyde de fer, alumine et silice) et sont généralement des calcaires et des argiles. Elles sont extraites au niveau de la carrière sous forme de blocs de dimensions très variées (~ 1 m³).

Concasseur

En vue d'optimiser et faciliter le stockage et la manutention des matières premières, les blocs extraits au niveau de la carrière sont introduits au niveau du concasseur pour réduire leur dimensions (~ 10 - 5 cm). Pour réduire la taille des blocs, le concassage consiste à soumettre les matières premières à des efforts d'impact, d'attrition, de cisaillement ou de compression. Le type du concasseur est choisi en fonction du procédé de concassage adopté par la cimenterie, de la granulométrie dimensionnelle et l'état hydrique des matières premières.

Le dépoussiérage

On utilise le dépoussiérage afin d'absorber les émissions de poussière dans les zones de chute.

Au niveau du dépoussiérage on trouve un ventilateur qui aspire les poussières volantes vers le filtre.

Ce filtre se compose d'une gaine sous forme d'une manche où elle se pose la poussière, et on secoue cette manche pour ramasser la poussière pour les renvoyer sur la bande vers le tas.

Transport des matières premières

Le transport et la manutention des matières premières est assuré par des engins mécaniques (pelles mécaniques, chenilles, camions bennes, ...) et des équipements de manutention. Les engins mécaniques sont utilisés lors des phases d'extraction et d'alimentation du concasseur et pour le transport des ajouts. Les équipements de manutention (bandes, aéroglisseurs, élévateurs, ...) sont utilisés après l'opération de concassage pour transporter les différentes matières entre les installations de l'usine.

On rassemble la matière concassée et la matière échappée lors du déchargement sur la bande de reprise ; Puis la bande de reprise alimente la bande vers le stockage qui alimente à son tour la sauterie.

Au niveau de la bande vers le stockage se trouve une bascule qui est une sorte de balance qui pèse la matière concassée et qui déclenche un signal si elle atteint 660Kg.

II.2.1.2 homogénéisation et cuisson

Pré homogénéisation

La préhomogénéisation des matières premières est une opération qui consiste à assurer une composition chimique régulière du mélange des matières premières. Des échantillons du mélange des matières premières sont prélevés lors de la constitution des tas dans une station d'échantillonnage, ces échantillons sont analysés et corrigés par le PGNAA, ce mélange est dénommé le crû. La correction se fait dans cette étape par des ajouts tels que la fluorine qui peut être importée ou locale, son rôle essentiel va apparaître pendant l'étape de cuisson. Ce dernier permet la diminution du coût de clinker en gardant la même qualité.

Broyage du cru

Les matières préparées par le procédé du concassage et la pré-homogénéisation doivent être maintenues réduites à la finesse requise pour la cuisson.

Le broyage et le séchage des matières premières se fait dans un broyeur vertical à deux paires de galets avec un séparateur incorporé. Le séchage de la matière est assuré par les gaz chauds en provenance de la tour de préchauffage et du refroidisseur en cas de besoin.

Une quantité d'eau voisine de 4m³/h peut être injectée dans le broyeur pour mieux étaler et stabiliser le lit de matière et assurer un bon fonctionnement du broyeur.

La matière fine à la sortie du séparateur est récupérée sous forme de farine dans les cyclones et dans le filtre cru.

II.2.1.3 Production du Clinker

Préchauffage

Étape incontournable dans les installations de cuisson moderne (voie sèche, semi-sèche et semi-humide), le préchauffage permet essentiellement de préparer la farine du point de vue chimique et thermique. Cette préparation consiste à sécher, déshydrater et décarbonater partiellement la matière crue en réutilisant une partie de l'énergie calorifique évacuée par les gaz d'exhaure du four.

Quelles que soient les technologies utilisées (préchauffeurs à cyclones, grilles Lepel...), les préchauffeurs améliorent donc le rendement thermique global de l'installation de cuisson.

Four rotatif

Les systèmes des fours sont conçus en cimenterie pour répondre aux exigences chimiques du procédé durant lequel la matière crue est transformée en clinker. Le four rotatif est un cylindre en acier reposant sur des stations de roulement, il est garni intérieurement par des produits réfractaires. Durant la cuisson, le four rotatif est animé d'un mouvement de rotation, la disposition en pente du four permet le mouvement de la matière première qui est injectée de l'autre extrémité par rapport à la flamme de chauffe. Durant ce déplacement, la matière se transforme par cuisson tout en avançant de son état initial jusqu'à ce qu'elle devienne "clinkérisée" à la température de 1450 °C.

Refroidisseur à clinker

Le rôle des refroidisseurs consiste à garantir la trempe du clinker pour avoir une structure minéralogique et des dimensions de cristaux favorables. Les refroidisseurs permettent aussi de baisser la température du clinker pour faciliter la manutention et le stockage. Il existe plusieurs types de refroidisseurs (refroidisseurs à grilles, refroidisseurs rotatifs, refroidisseurs planétaires, ...).

Mouture du ciment et expédition

Silos à clinker

Le clinker issu du four est stocké dans des silos qui d'une part, confèrent à l'atelier de broyage ciment (étape suivante) une autonomie de marche en cas d'arrêt intempestif du four et d'autre part, prémunissent le clinker d'une dégradation physico-chimique que causerait un stockage prolongé à l'air libre.

Broyage du ciment

L'atelier du broyage ciment est alimenté en clinker, gypse et calcaire à partir de silos de stockage de ces matières, par un ensemble de doseurs et transporteuses à bande.

Le clinker et les ajouts, qui sont des matériaux grossiers par rapport à la granulométrie du ciment, sont introduits au niveau du broyeur dans des proportions prédéfinies pour subir des efforts mécaniques du broyage et produire ainsi le ciment qui est d'une finesse inférieure à 40 microns. L'atelier de broyage comprend le broyeur, le séparateur, le dépoussiéreur du broyeur et accessoirement la presse à rouleaux.

En effet le processus du broyage de ciment commence par l'arrivée du clinker et des ajouts par deux bandes vers 3 trémies : de clinker, trémie de calcaire et une pour le stockage de gypse.

Stockage et expédition

Les expéditions comprennent le stockage du ciment, son conditionnement (ensachage). En cas de livraison par sacs et son chargement sur l'outil de transport (camion, train). C'est l'interface de l'usine avec le client.

Acheminés vers les silos de stockage par transport pneumatique ou mécanique, les ciments quittent l'usine en sacs (92.81% de l'expédition) ou en vrac (7.19% de l'expédition). Les sacs contiennent généralement 50 kg de ciment et l'ensachage atteint fréquemment 100 tonnes par heure. Les sacs sont acheminés vers des palettiseurs qui constituent des palettes de 1500 kg transportées par camion. Le ciment livré en vrac est transporté par camion-citerne.

II.3 Contrôle de qualité du ciment

Dans une société cimentière, le four est le corps de l'usine, tandis que le laboratoire est le cerveau de l'usine, c'est pour cela que la mission du laboratoire au sein de HOLCIM est très importante.

Le laboratoire a pour but de contrôler la qualité des échantillons prélevés de façon régulière tout au long du procédé de la fabrication depuis les matières premières jusqu' au produit fini. Afin de connaître leur teneur en différents composés et de pouvoir ainsi les doser

✓ **Les différents contrôles réalisés sont comme suit:**

- Un contrôle des matières premières chaque semaine.
- Un contrôle de sortie broyeur a cru chaque heure.
- Un contrôle de la farine chaude 3 fois par jour.
- Un contrôle de clinker chaque heure.
- Un contrôle de ciment chaque 2 heures.

Les résultats de ces contrôles sont utilisés pour la correction des consignes des doseurs et que rectifie automatiquement la salle de contrôle.

Le ciment répond à des normes marocaines très sévères sur lesquelles les cimenteries s'engagent.

Dans le laboratoire de HOLCIM Ras El Ma on trouve des différentes procédures chimiques et physiques nécessaires pour effectuer ces contrôles.

II.3.1 Les essais physiques

II.3.1.1 la détermination de la finesse



Figure II.1: Tamiseur à courant d'air

Cette analyse est effectuée par un tamiseur à courant d'air permet de déterminer la granulométrie des échantillons.

A cause d'un courant d'air, on crée une différence de pression entre les 2 niveaux du tamis. Les grains qui passent à travers le tamis sont entraînés par le courant d'air et les grains dont les dimensions sont supérieures aux mailles du tamis constituent donc les refus.

Le taux de refus peut être calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux de refus (\%)} = \frac{m_2}{m_1} * 100$$

II.3.1.2 La prise

Cet essai a pour but de déterminer le temps de prise pour un ciment, c'est à dire la durée qui s'écoule entre l'instant où le liant (ciment) est mis en contact avec l'eau de gâchage et le début de prise. Cet essai se fait à l'aide de l'aiguille de Vicat. En enfonçant cette aiguille dans un moule tronconique rempli de pâte pure, on mesure ce temps et on le compare aux temps standards. L'aiguille de Vicat.

II.3.1.3 Essais de flexion et de compression

Essai de rupture par flexion :

Il permet de déterminer la contrainte de traction par flexion. La rupture est effectuée sous charge concentrée dans une machine munie d'un dispositif comportant 3 appuis.

Essai de rupture par compression :

La rupture est effectuée à l'aide d'un appareil appelé presse, muni d'un dispositif qui casse les moules en détectant la force qu'ils ont supportés en Méga Pascal (MPa). Pour les deux cas il faut d'abord préparer des moules de béton. Ces moules vont subir des périodes différentes (2 jours, 7 jrs et 28 jrs) dans une humidité constante de 95%.

II.3.2 Les essais chimiques

II.3.2.1 La détermination de la teneur en chlorure

Permet de contrôler l'homogénéisation de l'échantillon et le bon fonctionnement des broyeurs et des séparateurs.



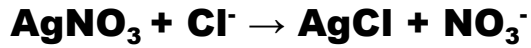
Figure II.2: aiguille de Vicat



Figure II.3: flexion et compression



Le principe repose sur le dosage potentiométrique .le titrage se fait par une électrode d'argent et une solution de AgNO₃ servant à précipité les ions chlorures présent dans l'échantillon analysé sous forme de AgCl selon la réaction suivante :



II.3.2.2 La perte au feu (PAF)

Estimer le suivi thermique de la matière dans le procédé.

Cette analyse permet de déterminer le taux de constituants qui se volatilisent à 1000C° (principalement CO₂ et H₂O). Elle est réalisée dans un four à moufle à 1000C° pendant une durée de 30 min.

$$\text{P.A.F (\%)} = \frac{(m_1+m_2-m_3)*100}{m_2}$$

Avec :

m₁: masse du creuset vide(g)

m₂ : masse d'échantillon mesuré(g)

m₃ : masse du creuset sortie du four à moufle(g)

II.3.2.3 Analyse par spectromètre de fluorescence à rayon X

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse élémentaire qui permet de :

- Qualifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Après cette étape nous connaissons les éléments constituant l'échantillon (ex. : Carbone, Fer, Chrome, Nickel,...).
- Quantifier les éléments présents (ex. : Carbone 0.02%, Fer 72,98 %, Chrome 18 %et Nickel 9%).

Figure II.4: Titrateur de chlorure



Figure II.5: four à moufle



Figure II.6: spectroscopie à fluorescence X

Le principe de l'analyse est le suivant : nous excitons l'échantillon avec un rayonnement standard (sollicitation avec un tube à rayon X) et nous analysons le rayonnement propre réémis par l'échantillon.

II.3.2.4 La détermination de la teneur en fluorure(CaF₂)

Pour déterminer la teneur en fluorine dans un échantillon (cru, ciment et clinker), on utilise un potentiomètre, après la solubilisation de l'échantillon.

Et c'est exactement l'analyse qu'on va traiter dans la partie qui suit d'une manière détaillée.



Chapitre III : validation d'une nouvelle méthode d'étalonnage

La fluorine est la plus chère des matières premières entrant dans la composition du mélange crû, ceci exige beaucoup de soin et de précision au niveau de l'analyse de sa teneur dans les produits intermédiaires à fin de réaliser la qualité souhaitée du produit final.

L'importance d'ajout de la fluorine comme agent minéralisateur permettant de baisser la température de cuisson de clinker d'environ 17% (1450°C à 1200°C), améliorer sa qualité, et par suite réduire les dépenses énergétiques et le coût de la tonne du ciment (utiliser moins de clinker minéralisé (plus réactif) dans le ciment).

La fluorine peut être incolore, bleu verte, jaune, marron, violette. la diversité des couleurs est due à la présence de certaines terres rares comme europium, l'yttrium...

HOLCIM utilise deux types de la fluorine, la fluorine importé qui vient d'Italie et son avantage c'est que ce type de la fluorine est plus riche en CaF_2 mais pour la fluorine locale qui vient de Rissani elle est mois humide.

Puisque la fluorine joue un rôle primordiale sur la qualité du clinker qui influence lui-même sur la qualité du ciment cette dernière nécessite alors une analyse qui va Controller son ajout pour ne pas avoir ni sous ni sur dosage, et les détails de cette analyse vont être expliqué ci-dessous.

III.1 Analyse quantitative de la fluorine par potentiométrie

Le laboratoire contrôle de qualité de la cimenterie Holcim Maroc de Fès REM est équipé d'un ionomètre /pH-mètre destiné à l'analyse de la fluorine. À l'aide de cet appareil on peut mesurer le pH et déterminer l'activité des ions fluorures par titrage potentiométrique.

De toutes les méthodes électrochimiques, la potentiométrie est certainement la méthode la plus fréquemment utilisée. Elle est devenue très importante grâce au développement des électrodes ioniques sélectives (EIS). Le principe revient à créer une pile dans laquelle l'analyte (ce qu'on cherche à déterminer) intervient de façon que la différence de potentiel obtenue soit en relation avec sa concentration.

IV.1.1 Principe de la potentiométrie

Tout dosage potentiométrique repose sur une mesure de différence de potentiel dans des conditions de courant constant (généralement nul), entre deux électrodes qui plongent dans une solution d'échantillon. Chaque électrode constitue une demi-pile. On distingue :

L'électrode de référence, une électrode Ag/AgCl (un fil d'Ag recouvert d'AgCl baignant dans une solution de KCl) qui forme une demi-cellule électrochimique de référence, dont le potentiel est constant par rapport à celui de la solution échantillon.

Le contact électrique avec la solution s'effectue par l'intermédiaire d'une fine pastille poreuse en verre fritté qui constitue le pont de jonction électrolytique. Les ions ayant tendance à migrer à travers ce pont, il en résulte un faible potentiel de jonction EJ que l'on diminue en choisissant comme pont salin une solution saturée de KCl.

L'électrode ionique sélective (EIS), encore appelée électrode de travail ou indicatrice comportant une électrode de référence interne (ERI) baignant dans une solution de l'analyte (dans notre cas elle s'agit d'une solution des fluorures) et servant de référence. Cette électrode est séparée de la solution échantillon par une membrane sensible aux ions.

L'activité ionique est le nombre des ions effectifs, donc l'EIS est amenée à mesurer l'activité ionique et non la concentration. Pour mesurer la concentration deux actions seront appliquées :

- Ajout d'une concentration constante d'un électrolyte inerte **TISAB**.
- Dilution des solutions standards et des échantillons de mesure.

IV.1.2 La détermination de la teneur en fluorine

III.1.2.1 Principe

L'échantillon est fusionné avec de l'hydroxyde de sodium dans un creuset en nickel puis dissout avec de l'eau distillé et de l'acide citrique.

Après l'ajout de la solution TISAB la teneur en fluorine est déterminée avec une électrode de fluorine sélective d'ion et un ion mètre.

III.1.2.2 Domaine d'application

Cru, entré four, clinker.

III.1.2.3 Réactifs

- Hydroxyde de sodium(NaOH)
- Eau distillée
- Acide citrique, C=1,5mol/l
- TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

Préparation de la solution TISAB:

Pour la préparation de 2 litres de la solution TISAB :

- Dans une fiole de 2 litres, on met en solution :
 - Environ 1 litre d'eau distillée
 - 116g de NaCl ajouté
 - 114ml d'acide acétique glacial
- On Ajuste la valeur de pH du tampon à 5,5 avec NaOH de molarité 5M puis on remplit au trait de jauge à 2 litres avec l'eau distillée.

Le pH de la solution tampon doit être maintenu à 5,5 pour éviter la complexation des ions fluorures avec H^+ et surtout pour éviter l'interférence avec l'ion hydroxyde OH^- .

L'ajout d'un même excès d'électrolyte inerte TISAB possédant une force ionique élevée aux échantillons et aux standards vise :

Que l'effet de la force ionique soit négligeable, donc son ajout garantit une force ionique constante entre les échantillons et les standards.

III.1.2.4 Appareillage

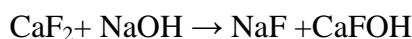
- Creuset en nickel
- Balance sensible, à haute précision
- Four à moufle
- Chalumeau
- Becher, V=250ml
- Flacon, V=250ml
- Entonnoir
- Bécher, V=50ml
- Pipettes
- pH/Ion
- Deux électrodes Electrode de référence et Electrode EIS
- Agitateur magnétique

IV.1.3 Mode opératoire

Dans un creuset on introduit :

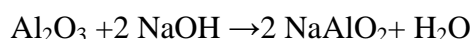
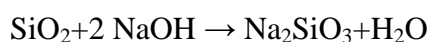
- 0,5g d'échantillon à analyser.
- 4g de NaOH (hydroxyde de sodium).

On fait agir NaOH elle capable de transformer la fluorine CaF_2 (insoluble dans l'eau) en NaF (soluble dans l'eau).



Et cela pour pouvoir faire l'analyse des ions fluorures, ceci doit être à une température très élevée.

- Introduire le creuset dans l'étuve a une température égale a 600°C jusqu'à fusion des 2 constituants (5 à 10mn).
- L'attaque a 600°C permet de transformer la silice SiO_2 en silicate de sodium Na_2SiO_3 , et l'alumine Al_2O_3 en aluminat de sodium NaAlO_2 selon les 2 réactions suivantes :



- Sortir le creuset et l'attaquer directement à l'aide d'un chalumeau jusqu'à ce que le contenu du creuset se colore en rouge (1 à 2min).
- Laisser refroidir le creuset (entre 2 à 3min).

- Dans le bécher contenant environ 100ml (acide citrique=1,5M), on plonge le creuset refroidie, dès le 1ere instant, une réaction se déclenche violemment entre l'acide et le contenu du creuset.
- À l'aide d'une baguette, on complète la mise en solution de la masse contenue dans le creuset. La solution ainsi obtenue est d'une couleur jaune claire

L'attaque par l'acide citrique vise la complexation des cations Ca^{2+} pour qu'ils ne puissent plus réagir avec les ions fluorures F^- que nous voulons analyser donc formation des citrates de calcium, le plus important c'est qu'il reste des ions F^- en solution.

L'actions violente remarqué lors de la réaction entre l'acide citrique et le contenu du creuset est due essentiellement à la réaction de l'aluminate de sodium NaAlO_2 et l'acide.

- Dans une fiole jaugée de 250ml, on verse la solution obtenue et on complète avec l'eau distillée.

Pour effectuer le titrage des ions fluorures F^- contenues dans la fiole, on procède comme suit :

- Dans le bécher, on mélange:
 - 10ml d' H_2O distillé.
 - 10ml de TISAB.
 - 10ml de la solution renfermée dans la fiole de 250ml.
- L'ion-meter (titrateur) équipé d'une électrode spécifique aux ions F^- donne la concentration ou le % de F^- dans le mélange précédemment décrit.

III.2 Validation d'une nouvelle méthode d'étalonnage

L'analyse de la fluorine dans le mélange cru et le clinker se faisait avec des solutions standards préparées à partir des échantillons du mélange cru de référence.

Dernièrement vu le coût cher de ce matériel de référence, Holcim a voulu changer ce produit de référence par un autre échantillon de référence NaF qui est moins cher.

Dans le cadre de l'assurance qualité, avant de remplacer la méthode d'étalonnage (utilisant le mélange cru de référence) par la nouvelle méthode (utilisant le NaF), une étude de la validation de cette nouvelle méthode doit être effectuée dans le but de la remplacer à l'ancienne méthode.

Cette étude de validation à été effectuée en faisant appel aux critères de validation des méthodes d'analyse ;(la linéarité, la justesse ,l'erreur systématique, la limite de détection ,la capacité et le coût).

III.2.1 Etalonnage d'ionomètre par le mélange cru

Les solutions standards suivant cette méthode vont être préparées comme suit :

- Dans un creuset en Nickel, on met :
 - 0,5 d'échantillon du mélange cru (ces échantillons de cru sont généralement parvenus d'un laboratoire accrédité)
 - 4g d'hydroxyde de sodium NaOH
- On introduit le creuset dans le four à une température de 600°C jusqu'à la fusion des deux constituants (durée de 10min)
- On fait sortir le creuset et on l'attaque par le chalumeau jusqu'à ce que le contenu du creuset se colore en rouge (durée de 1 ou 2 min)
- On pose le creuset pour le refroidir
- Dans un bécher contenant environ 100ml d'acide citrique (1,5M), on trempe le creuset refroidi, dès le premier instant une réaction se déclenche violemment entre l'acide et le contenu du creuset
- A l'aide d'une baguette on complète la mise en solution de la masse contenue dans le creuset
- Dans une fiole jaugée de 250ml on verse la solution obtenue et on complète avec de l'eau distillée.
- Dans un bécher on mélange :
 - 10ml d'eau distillée
 - 10ml de solution TISAB
 - 10ml de la solution renfermé dans la fiole 250ml
- Après la préparation du standard à partir du mélange cru on étalonne l'appareil (le potentiomètre).

III.2.2 Etalonnage d'ionomètre par le fluorure de sodium NaF

Pour étalonner l'appareil (potentiomètre) on doit tout d'abord préparer une série de solutions standards :

III.2.2.1 Préparation des solutions standards :

✓ Pour la préparation de la solution mère on aura besoin du NaF.
On sait que : $M_{\text{NaF}} = 42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{F}} = 19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Donc pour : $42\text{g de NaF} \rightarrow 19\text{g de F}^-$
 $m' \rightarrow 5\text{g de F}^-$

$$m' = (42 \times 5) / 19 = 11,053 \text{ g}$$

Donc pour la préparation de 5000 ppm de F^- on aura besoin de 11,053 g de NaF.

- ✓ Les solutions standards sont préparées comme suit :
- **125ml** de la solution mère 5000 ppm de F⁻ dilués avec 125ml d'eau donneront 250ml de standard **2500ppm** (mg/L).
- **75ml** de la solution mère 5000 ppm de F⁻ dilués avec 175ml d'eau donneront 250ml de standard **1500ppm** (mg/L).
- **50ml** de la solution mère 5000 ppm de F⁻ dilués avec 200ml d'eau donneront 250ml de standard **1000ppm** (mg/L).
- **25ml** de la solution mère 5000 ppm de F⁻ dilués avec 225ml d'eau donneront 250ml de standard **500ppm** (mg/L)

III.2.2.2 Calibration de l'appareil

Les cinq solutions standards de la fluorine : 500-1000-1500-2500 et 5000 ppm se préparent à partir de la solution mère.

Prise d'essai : 10ml d'échantillon + 10ml de la solution TISAB + 10ml E.D.

Après avoir préparé les solutions standards de la nouvelle méthode NaF, la vérification des critères de validation s'impose pour s'assurer de la fiabilité de la méthode.

III.2.3 La validation de la nouvelle méthode d'étalonnage

La validation est une étape qui sert à suivre un ensemble d'opérations et processus afin de répondre à des critères dont l'objectif est de déterminer et d'évaluer la fiabilité et l'efficacité de la méthode proposée. Les critères pouvant être appliqués dans le cas de nos méthodes d'analyse sont les suivants :

III.2.3.1 La zone de linéarité

La linéarité de la courbe d'étalonnage présentant l'intensité du signal en fonction à des concentrations à des limites. La plupart des méthodes devient de la linéarité à des concentrations bien déterminées. Il est important de déterminer les limites de la linéarité parce que dans la plupart des cas lorsque la concentration est à l'extérieur de la zone de linéarité, les résultats obtenus seront inexacts.

Pour vérifier ce critère pour la méthode d'étalonnage proposée, nous avons préparé des solutions standards et nous avons mesuré la potentiel généré entre deux électrodes (référence : EIS et de travail : électrode sélective aux fluorures).

Ce potentiel est relié à la concentration par la relation suivante :

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF} \right) \log(C)$$

Avec :

E₀= potentiel standard de la chaîne de mesure utilisée.

R= la constante des gaz parfaits (0,82 atm.L/mol k).

F= la constante de Faraday (96485C).

T= la température (25C° ou 298 K°).

C =concentration de la solution de fluorine en (ppm)

n = nombre des électrons

En analysant ces solutions nous avons pu tracer la courbe d'étalonnage U en fonction de logC .cette courbe est présentée dans la figure III.1 :

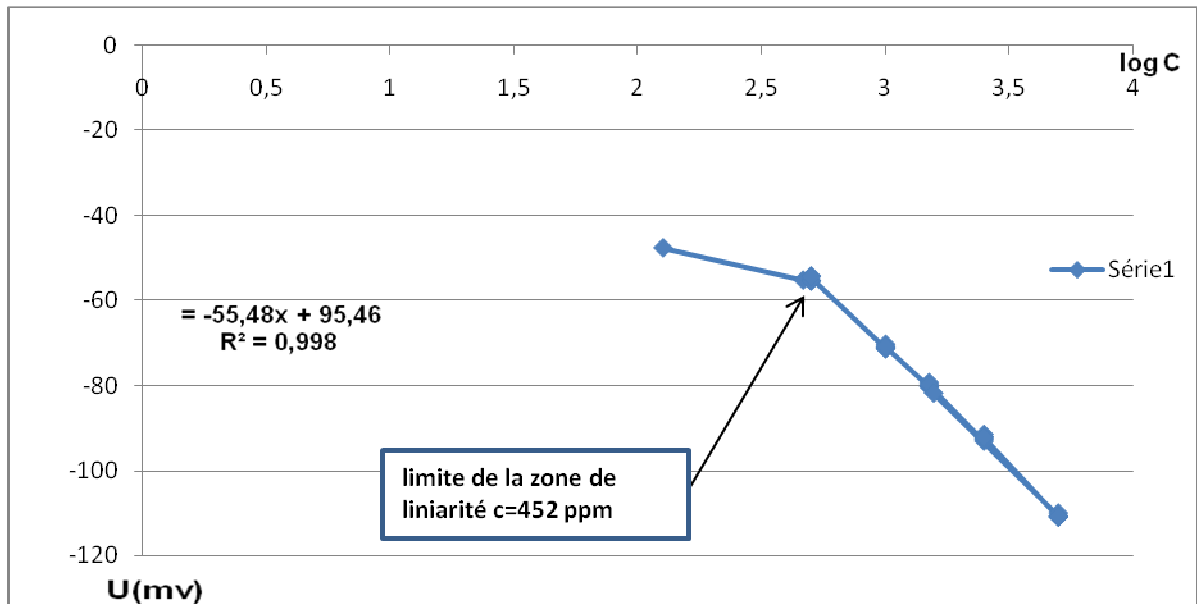


Figure III.1: courbe d'étalonnage de la méthode NaF illustrant la limite de la zone de linéarité

Avec C= concentration en ppm

U=différence de potentiel

L'analyse de cette courbe nous permet de conclure que la nouvelle méthode d'étalonnage testé est validée pour l'analyse des échantillons du ciment et ses produits intermédiaires.

En effet, étant donné que la concentration de ces échantillons se trouve toujours entre (500 et 5000ppm), leur réponse instrumentale se trouve toujours dans la zone de linéarité.

III.2.3.2 La justesse

La justesse c'est l'écart entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental. Elle s'exprime par l'erreur relative définie par l'équation suivante :

$$\text{Erreur relative} = \frac{V_0 - V_S}{V_S} 100$$

Avec :

V₀ : la moyenne des concentrations obtenues.

V_S : concentration certifiée.

Le tableau III.1 : présente les résultats obtenus en effectuant à plusieurs essais d'analyse d'un étalon ayant une concentration de 2500ppm.

ESSAIS	DATE	CONCENTRATION (ppm)
1	08/05/2014	2502
2	09/05/2014	2501
3	10/05/2014	2498
4	11/05/2014	2499
5	12/05/2014	2499
6	13/05/2014	2501
7	14/05/2014	2501
8	15/05/2014	2502
9	16/05/2014	2499
10	17/05/2014	2499
MOYENNE (ppm)		2499,9
MINIMUM (ppm)		2498
MAXIMUM (ppm)		2502
ERREUR RELTIVE (%)		0 ,04%
ECART TYPE		4,10
STANDARD		2500

Tableau
résultats de
et l'erreur
la méthode

III.1:
la justesse
relative de
NaF

L'analyse des résultats présentés dans le tableau révèle une erreur relative faible de 0. 04% d'où la validation du critère justesse.

III.2.3.3 Erreur systématique

Les erreurs systématiques entraînent une déviation constante et bien déterminée des valeurs obtenues par rapport à la valeur vraie. Il est très important que tous les processus de mesure soient sous contrôle statistique, ceci permet à l'analyste d'avoir une certaine assurance sur la fiabilité des résultats. Une méthode simple et rapide permet de vérifier si un procédé est sous contrôle statistique. Elle consiste à reproduire ce qu'on appelle la carte de contrôle.

Une carte de contrôle est obtenue en portant les résultats des analyses sur l'axe des Y et le temps (habituellement les jours) sur l'axe des X. sur ce même graphe, on trace quatre droites horizontales. Les deux premières à $\pm 2\sigma$, seront prises comme des limites d'avertissement (+ 2σ la limite d'avertissement supérieure et - 2σ la limite d'avertissement inférieure.) et les deux autres ; à $\pm 3\sigma$, représenteront les deux limites d'action (inférieure et supérieure).

Pour vérifier l'erreur systématique on a tracé une carte de contrôle relative à l'analyse de cet étalon de référence (2500 ppm).

La carte de contrôle est présentée dans la figure III.2 :



Figure

que

vraie sans
systémat
résultats

valeur
erreur
ée des



Figure III.3: illustrant des résultats d'une analyse avec présence de l'erreur systématique

III.2.3.4 La limite de détection

C'est la concentration minimale qu'on peut déceler par une méthode d'analyse. Étant donné que les solutions analysés à Holcim sont comprises entre 500 et 5000 ppm en F- et dépassent de loin la concentration relative à la limite de détection (0,02mg/l) pour cet élément utilisant la méthode potentiométrique, on peut considérer que le critère limite de détection est validé.

III.2.3.5 La limite de quantification

C'est la plus petite concentration ou teneur de l'analyte qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie.

Étant donné que les solutions analysés à Holcim ont des concentrations plus élevées et dépassent de loin la concentration relative à la limite de quantification de F- par potentiométrie (0.09mg/l), on peut considérer que ce critère est validé pour l'utilisation de cette méthode d'étalonnage.

III.2.3.6 La capacité

C'est l'un des facteurs sur lesquels on doit se baser pour choisir une méthode d'étalonnage, ce critère est validé pour la méthode proposée car l'instrumentation, les solutions, moyen de sécurité ainsi que la main d'œuvre sont les mêmes que l'ancienne méthode.

III.2.3.7 Le coût

Arrivant à ce stade, et après l'examen de certains critères de validation de la nouvelle méthode (linéarité, justesse, erreur systématique, limite de détection, limite de quantification et capacité). On remarque qu'on n'a pas toujours une chose sur laquelle on peut se baser pour privilégier une méthode par rapport à l'autre. Le critère de validation coût pourrait éventuellement nous permettre d'émettre en jugement concernant le remplacement de la nouvelle méthode par l'ancienne.

Effectivement, vu le prix exorbitant du mélange cru de référence (12500DH/1g) la nouvelle méthode utilisant NaF (40DH/1g) devient privilégiée en se basant sur ce critère de validation

Conclusion

La fluorine joue un rôle important sur la qualité du clinker qui peut à son tour influencer la qualité du ciment, ceci pousse la multinational Holcim à effectuer l'analyse de cet élément par une méthode potentiométrique qui permet le contrôle de sa teneur dans un échantillon pour ne pas avoir ni sous dosage (qui donne un clinker moins réactif) ni surdosage (qui entraîne le bouchage des cyclones).

En effet Holcim effectue l'analyse de la fluorine en utilisant la méthode potentiométrique et l'étalonnage est effectué par des standards préparés à partir du mélange cru de référence qui coûte cher. Dans le but de diminuer la facture de l'achat de ce matériel de référence, HOLCIM a voulu validé une nouvelle méthode d'étalonnage utilisant le NaF beaucoup moins cher.

Pour valider cette nouvelle méthode, nous étions amené à validé tous les critères de validation:

- ✓ La linéarité
- ✓ La justesse
- ✓ L'erreur systématique
- ✓ La limite de détection
- ✓ La limite de quantification
- ✓ La capacité
- ✓ Le coût

Cette étude nous a permis de montrer que d'un point de vue linéarité, justesse, erreur systématique, limite de détection, limite de quantification, et capacité les deux méthodes sont presque pareilles, par contre d'un point de vue coût la nouvelle méthode devient plus intéressante.

Références

- <http://www.holcim.ma/decouvrez-nous/activites-principales.html>
- <http://www.holcim.ma/decouvrez-nous/historique.html>
- <http://www.fossiliraptor.be/fluorite.htm>
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Barytine>
- <http://www.spelemines.org/galene.html>
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Pyrite>
- <http://www.futura-sciences.com/magazines/terre/infos/dico/d/geologie-fluorine-5051/>
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Fluorine>
- <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89talonnage>
- www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA303Anions10
- www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA303Anions10